



⑮ **BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT**

⑫ **Patentschrift**
⑩ **DE 39 08 418 C 2**

⑤ Int. Cl.⁶:
C 08 J 7/12
C 08 J 7/16
B 05 D 7/22
B 29 C 71/04
B 60 K 15/00

⑦ Aktenzeichen: P 39 08 418.3-43
⑧ Anmeldetag: 15. 3. 89
⑨ Offenlegungstag: 20. 9. 90
④ Veröffentlichungstag
der Patenterteilung: 2. 6. 99

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

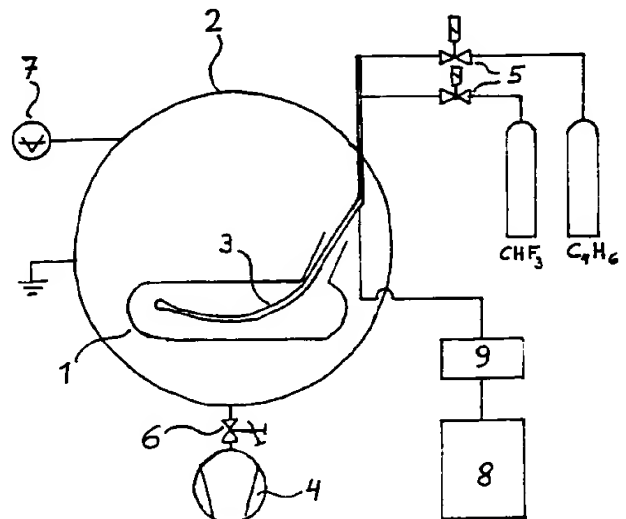
- ⑬ Patentinhaber:
Buck Werke GmbH & Co., 73337 Bad Überkingen,
DE
- ⑭ Vertreter:
BOEHMERT & BOEHMERT, 28209 Bremen
- ⑯ Erfinder:
Grünwald, Heinrich, Dr., 7431 Gomaringen, DE
- ⑥ Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht
gezogene Druckschriften:
- DE-AS 12 90 717
DE 37 39 994 A1
DE 36 32 748 A1
DE 33 26 377 A1
DE 31 36 574 A1
DE-OS 19 00 234
DE-OS 14 94 236
DD 2 51 688

DD 1 51 073
EP 01 52 511 A1
EP 01 06 046 A2
JP 62-1 32 940

DE-Z: MENGES, G.; PLEIN, P.:
Plasmapolymerisation
- maßgeschneiderte Beschichtungen für
Kunststoff-
teile.(Oberflächentechnik) In: Kunststoffe 78,
1988, 10, S. 1015-1018;
DE-Z: HARTMANN, Rolf: Plasmamodifizierung von
Kunststoffoberflächen. In: Technische Rundschau
17/88, S. 20-23;
DE-Z: Verfahrenstechnik 12/87, S. 36,38,41;
JP 62 132940 A. In: Patents Abstracts of Japan,
C-459, November 25, 1987, Vol. 11, No. 361;

⑤④ Verfahren zum Innenbeschichten von Kunststoff-Behältern und Vorrichtung zum Beschichten

- ⑤⑦ Verfahren zum Beschichten eines Kunststoffteiles mit
einer für organische Lösungsmittel undurchlässigen Be-
schichtung, wobei das Kunststoffteil mit einem Nieder-
druckplasma beaufschlagt wird und die das Plasma bil-
denden Gasatmosphäre a) eine unten diesen Bedingun-
gen polymerisierbare gas- oder dampfförmige organi-
sche Komponente und b) eine polarisierende Gruppen an
die polymerisierende Schicht abgebende gas- oder
dampfförmige Verbindung enthält, und wobei a) und b)
auch aus einer einheitlichen Verbindung bestehen kön-
nen, dadurch gekennzeichnet, daß zum Innenbeschichten
eines Kunststoffbehälters die Komponente a) Acetylen-,
Epoxid- oder Allen-Gruppen enthält oder aus Cyclopenta-
dien, Acrylnitril, Chloracrylnitril oder Butadien besteht.



DE 39 08 418 C 2

DE 39 08 418 C 2

Die Erfindung betrifft Verfahren zum Beschichten eines Kunststoffteiles mit einer für organische Lösungsmittel undurchlässigen Beschichtung nach dem Oberbegriff der Patentansprüche 1 bis 2 sowie eine dazu geeignete Vorrichtung.

Es besteht ein Bedürfnis Lager- und Vorratsbehälter für Flüssigkeiten und Feststoffe, die früher überwiegend aus Metall oder Glas gefertigt wurden, durch Kunststoffbehälter zu ersetzen, da diese bei gleicher Festigkeit wesentlich leichter sind, preiswerter hergestellt werden können und weniger bruch- und korrosionsanfällig sind. Verschiedene Kunststoffgrundstoffe, wie Polyethylen, Polypropylen, PVC, Polyurethan, Polyester, Polycarbonat, die teilweise durch zusätzliche Mineralfasern, insbesondere Glasfasern, verstärkt werden, wurden daher in großem Umfang zu solchen Behältern verarbeitet.

Nachteilig ist jedoch, daß insbesondere niedermolekulare organische Lösungsmittel oder Lösungsmittelbestandteile, u. a. auch stark riechende oder gesundheitsgefährdende Stoffe, wie Benzol, langsam durch die Wände üblicher Kunststoffbehälter hindurchdiffundieren und in die Umwelt austreten und andererseits ggf. vorhandene Weichmacher aus der Behälterwand herauslösen und diese dadurch verspröden, oder umgekehrt die Wand anquellen und dadurch weich und instabil machen.

Ein besonders schwieriges Problem sind insofern Kraftstofftanks für Automobile. Prinzipiell wären Kunststoffbehälter aufgrund ihres geringen Gewichts, der Bruchfestigkeit und der sehr variablen Formgestaltung, durch die sie besonders platzsparend im Auto untergebracht werden können, den bisher verwendeten Behältern aus Blech vorzuziehen.

Die niedermolekularen Alkane, aber auch aromatische Bestandteile des üblichen Benzins dringen jedoch, wenn auch langsam, durch die gebräuchlichen Kunststoffbehältermaterialien hindurch.

Man hat deshalb zur Verringerung des Durchtritts von Inhaltsstoffen aus Kunststoffbehältern Diffusionssperrschichten aus besonders modifizierten Kunststoffen entweder auf die Innenseite des Behälters aufgebracht oder durch oberflächliche Modifikation der Kunststoffoberfläche erzeugt. Zur oberflächlichen Modifikation des Kunststoffs werden derzeit Sulfonierungsverfahren praktiziert, z. B. in der US-PS 36 13 957, oder Fluorierungsverfahren eingesetzt, wie sie z. B. aus der DE-AS 24 01 948 bekannt sind. Nachteilig ist bei diesen Verfahren, daß die Diche der sulfonierten bzw. fluorierten Schicht des Kunststoffs auf die Oberfläche begrenzt ist und die verwendeten Agenzien in der Regel akut toxisch und umweltgefährdend sind.

Das Aufbringen von dickeren Schichten, meist Kunststoffüberzügen, auf die Behälterwand erfordert in aller Regel eine haftverbessernde Vorbehandlung. Hierzu würde z. B. Beflammen (DE-OS 34 35 992) oder Strahlbehandlung (DE-PS 20 09 412) vorgeschlagen. Diese Verfahren eignen sich jedoch in aller Regel nur zur Vorbehandlung der zugänglichen Behälteraußenseite, sodaß eine Innenbeschichtung der Behälter nicht möglich ist.

Eine Innenbeschichtung von Hohlkörpern aus Kunststoffen läßt sich durch Mikrowellen-Plasmapolymerisation unter Vakuum herstellen (P. Plein, "Untersuchungen zur Plasma-Polymerisation-Anlagenkonzeption. Prozeßanalyse und Schichteigenschaften", Dissertation RWTH Aachen, 1988; sowie DE 36 32 748 A1).

Bedingung ist jedoch, daß die Kunststoffe nicht oder nur wenig "mikrowellenaktiv" sind (aus dem Mikrowellenfeld Energie aufnehmen). Diese Bedingung ist z. B. bei Poly-

ethylen und Polypropylen erfüllt. Eine weitere Beschränkung des Verfahrens ergibt sich aus der Tatsache, daß es nur mit hohem Aufwand möglich ist, homogene Mikrowellenplasmen in einem großen Volumen zu erzeugen. D. h. es ist nicht ohne weiteres möglich, größere Behälter wie Kraftstofftanks für PKW in homogener Weise zu beschichten.

EP 106 046 A2 offenbart ein Verfahren zur Verbesserung der Oberflächeneigenschaften eines Formkörpers aus fluorhaltigem synthetischen Harz, welches vorsieht, daß die Oberfläche des Formkörpers unter den Bedingungen eines Niedrigtemperaturplasmas bei einem Druck von 10 Torr oder darunter, einer stickstoffhaltigen, gasförmigen organischen Verbindung ausgesetzt wird.

DE 31 36 574 A1 offenbart ein Verfahren zum Modifizieren der Oberflächeneigenschaften von Kunststoffstoffen, bei dem die Oberfläche des Formstoffes der Einwirkung eines kalten Plasmas ausgesetzt wird, wobei das kalte Plasma bei einem Druck von 0,001 bis 13,3 mbar in einer Gasatmosphäre erzeugt wird, die eine stickstoffhaltende organische Substanz enthält. Die Modifikation der Oberfläche betrifft die Unterdrückung der elektrostatischen Aufladbarkeit bzw. der Akkumulation elektrostatischer Ladungen.

Es stellt sich deshalb die Aufgabe, ein Verfahren zu finden, mit dem Diffusionssperrschichten haftfest an der Innenseite von Kunststoffbehältern aber auch anderen nichtmetallischen Materialien aufgebracht werden können, die eine gute Sperrwirkung gegen die enthaltenden Lösungsmittel, z. B. Kraftstoff aufweisen.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß durch die in den Ansprüchen 1 bis 8 angegebenen Merkmale gelöst.

Eine Vorrichtung zum Durchführen eines erfindungsgemäßen Verfahrens, nämlich gemäß den Ansprüchen 2 bis 8, zu liefern, ist ebenfalls Aufgabe der Erfindung.

Die auf die Vorrichtung bezogene Aufgabe wird gemäß Anspruch 9 gelöst.

Gemäß der Erfindung wird die Innenseite der zu beschichtenden Behälter einem Niederdruckplasma mit mindestens

- a) einer unter diesen Bedingungen polymerisierbaren gas- oder dampfförmigen Komponente und
 - b) polarisierende Gruppen an die polymerisierende Schicht abgebende Verbindung
- ausgesetzt, bis sich eine genügend dicke Schicht (10 nm–2500 nm) gebildet hat. Das Niedertemperaturplasma wird bei vermindertem Druck (10–300 Pa, vorzugsweise 5–100 Pa) durch Anlegen einer Hochfrequenzspannung an das im zu beschichtenden Behälter unter reduziertem Druck befindliche Gas erzeugt. Die Hochfrequenz wird mit üblichen Generatoren im MHz-Bereich, beispielsweise mit Frequenzen von 13,56 oder 27,12 oder 40,68 MHz gegebenenfalls aber auch im GHz-Bereich, wie zum Beispiel 2,45 GHz, erzeugt.

Entscheidend für die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens und die Sperrwirkung der Beschichtung ist die Wahl der Ausgangssubstanzen: polare Flüssigkeiten wie Wasser besitzen. Ausnahmen sind polare Lösungsmittel, wie Wasser, Alkohole oder Ether, in denen wenig polare, aber diffusionsfähige Stoffe gelöst sind, deren Durchtritt durch die Wand verhindert werden soll.

Eine zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens nach Anspruch 1 geeignete Vorrichtung ist in Fig. 1 skizziert und wird im folgenden anhand eines Ausführungsbeispiels erläutert:

Ein Kraftstoffbehälter aus Polyethylen 1 wird in einen Vakuumrezipienten 2 mit einem Volumen von circa 300 l hineingebracht und eine von diesem elektrisch isolierte Sonde 3

in den Behälter hineingeführt.

Der Vakuumrezipient wird anschließend verschlossen und mit Hilfe einer Vakuumpumpe 4 auf einen Druck von circa 1 Pa evakuiert. Daraufhin wird durch die hohle Sonde 3 (Details siehe Fig. 2) hindurch ein Gasgemisch von 67% CHF₃ (1000 sccm) und 33% Butadien (C₄H₆) (500 sccm), eingestellt mit Hilfe zweier Durchflußregler 5, eingelassen und mit Hilfe eines Drosselventils 6 ein Druck von 50 Pa eingestellt. Zur Anzeige des Drucks wird ein Vakuum-Meßgerät 7 eingesetzt.

Nach Stabilisierung des Drucks wird an die Sonde 3 über einen 13,56 MHz-Generator 8 und ein Anpassungsnetzwerk 9 eine Hochfrequenzspannung mit 3 MW Leistung angelegt. Hierdurch wird ein Plasma im Vakuumrezipienten erzeugt und über eine Dauer von 25 Minuten aufrecht erhalten. Anschließend wird der Generator abgeschaltet, der Gaszufluß unterbrochen und erneut auf 1 Pa evakuiert.

Anschließend wird der Vakuumrezipient belüftet, die Sonde aus dem Kraftstoffbehälter entfernt und der Kraftstoffbehälter entnommen.

Auf der gesamten Innenfläche hat sich eine gleichmäßige, dichte Schicht einer Dicke von 100 bis 250 nm abgelagert, welche ESCA-Untersuchungen zufolge ein F/C-Verhältnis von circa 0,5 aufweist. (ESCA = Elektronenspektroskopie für chemische Analyse)

Durch die aufgebrachte Innenbeschichtung wird die Permeation von Kraftstoffbestandteilen gegenüber dem unbeschichteten Kraftstoffbehälter um 98% verringert.

Patentansprüche

5

10

15

20

25

30

net, daß in Komponente a) Olefin-, Acetylen-, Nitril-, Epoxid-, Allen- oder C3-C5-Cycloalkan-Gruppen enthalten sind.

5. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente b) NO₂-, Halogen-, Amino-, Hydroxy-, Alkoxy-, Keto-, Nitril- oder Estergruppen abgeben kann.

6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß CO₂, SO₂, N₂O, O₂, HCl, Cl₂, HF, CHF₃, Br₂, IBr, NI₃, NO oder NO₂ zugefügt wird.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 2 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Hochfrequenz 13,56 oder 27,12 oder 40,68 MHz oder 2,45 GHz beträgt.

8. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Beschichtung in einer Dicke von 10 nm–2500 nm aufgebracht wird.

9. Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens nach einem der Ansprüche 2 bis 8, mit einem Kunststoffbehälter (1) als Vakuumkammer, einer Hohlsonde (3) aus einem stromleitenden Material, welche isoliert in den Kunststoffbehälter eingebracht und dort befestigt werden kann und einerseits mit Zuführungsleitungen (5) für die Komponenten a) und b) sowie gegebenenfalls für ein Inertgas und andererseits mit einem Hochfrequenzgenerator (8) verbunden ist, sowie mit Einrichtungen zum Erzeugen (6) und Messen (7) des Vakuums.

Hierzu 1 Seite(n) Zeichnungen

1. unabh.

1. Verfahren zum Beschichten eines Kunststoffteiles mit einer für organische Lösungsmittel undurchlässigen Beschichtung, wobei das Kunststoffteil mit einem Niederdruckplasma beaufschlagt wird und die das Plasma bildenden Gasatmosphäre a) eine unter diesen Bedingungen polymerisierbare gas- oder dampfförmige organische Komponente und b) eine polarisierende Gruppen an die polymerisierende Schicht abgebende gas- oder dampfförmige Verbindung enthält, und wobei a) und b) auch aus einer einheitlichen Verbindung bestehen können, **dadurch gekennzeichnet**, daß zum Innenbeschichten eines Kunststoffbehälters die Komponente a) Acetylen-, Epoxid- oder Allen-Gruppen enthält oder aus Cyclopentadien, Acrylnitril, Chloracrylnitril oder Butadien besteht.

35

40

45

50

55

60

65

2. unabh.

2. Verfahren zum Beschichten eines Kunststoffteiles mit einer für organische Lösungsmittel undurchlässigen Beschichtung, wobei das Kunststoffteil mit einem Niederdruckplasma beaufschlagt wird und die das Plasma bildende Gasatmosphäre a) eine unter diesen Bedingungen polymerisierbare gas- oder dampfförmige organische Komponente und b) eine polarisierende Gruppen an die polymerisierende Schicht abgebende gas- oder dampfförmige Verbindung enthält, und wobei a) und b) auch aus einer einheitlichen Verbindung bestehen können, insbesondere nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß zum Innenbeschichten eines Kunststoffbehälters der Kunststoffbehälter selbst als Vakuumkammer für die Plasmaerzeugung verwendet und das Plasma bei einem Druck von 1–300 Pa, vorzugsweise 5–100 Pa, durch Hochfrequenz erzeugt wird.

3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente a) Doppel- und/oder Dreifachbindungen und/oder 3–5 Atome enthaltende Ringsysteme enthält.

4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet,

